

Nanometer level silver oxide and its production process

Patent number: CN1308102
Publication date: 2001-08-15
Inventor: ZHOU QUANFA (CN); XU ZHENG (CN); BAO JIANCHUN (CN)
Applicant: NANJING UNIU (CN)
Classification:
- international: C09C3/00
- european:
Application number: CN20010108083 20010207
Priority number(s): CN20010108083 20010207

Also published as: CN1169883C (C)**Report a data error here****Abstract of CN1308102**

The present invention relates to a nanometer-level silver oxide, its mean grain size is 80-100 nm, and the difference of maximum grain size and minium grain size is less than or equal to 5nm. Its production process includes the following steps: dissolving silvers nitrate by adding water, progressively adding concentrated ammonia water under the condition of stirring to obtain silver ammonia solution; then adding water and dissolving solid sodium hydroxide and protecting agent, and stirring them to obtain an alkali solution, then progressively adding the silver ammonia solution into the alkaline solution under the condition of stirring, fully stirring them, centrifugation to obtain silver oxide, washing and vacuum dryign so as to obtain the invented nanometer-level silver oxide with good stability and dispersity and uniform grain distribution. Its protecting agent can be polyvinyl-pyrrolidone (PVP) or polyvinyl alcohol.

.....
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09C 3/00



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01108083.3

[45] 授权公告日 2004 年 10 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1169883C

[22] 申请日 2001.2.7 [21] 申请号 01108083.3

[71] 专利权人 南京大学

地址 210093 江苏省南京市汉口路 22 号

[72] 发明人 周全法 徐 正 包建春

审查员 殷朝晖

[74] 专利代理机构 南京知识律师事务所

代理人 黄嘉栋

权利要求书 1 页 说明书 3 页

[54] 发明名称 纳米级氧化银及其生产工艺

[57] 摘要

一种纳米级氧化银，其平均粒径为 80 - 100nm，最大粒径与最小粒径之差 $\leq 5\text{nm}$ 。其制法是将硝酸银加水溶解，在搅拌下逐渐加入浓氨水，配成银氨溶液。另将固体氢氧化钠和保护剂加水搅拌溶解，配成碱溶液。保护剂可以是聚乙烯吡咯烷酮或聚乙烯醇。将银氨溶液在搅拌下逐渐加入到碱溶液中，再充分搅拌后，离心过滤出氧化银，经洗涤和真空干燥后，即得稳定性和分散性好、粒度分布均匀的纳米级氧化银。该方法可用于工业化生产。

ISSN 1008-4274

1. 一种纳米级氧化银,其特征是其平均粒径为 80~100nm,最大粒径与最小粒径之差为 0~5nm。

2. 一种根据权利要求 1 所述的纳米级氧化银的生产工艺,其特征是将硝酸银配制成水溶液,加入氨水得到银氨溶液,逐渐加入到预先加有保护剂的氢氧化钠溶液中,超细氧化银沉淀即生成,经过滤、洗涤和干燥,得到平均粒径为 80~100nm 的超细氧化银,其最大粒径与最小粒径之差为 0~5nm,所述的保护剂是聚乙烯吡咯烷酮或者是聚乙烯醇。

纳米级氧化银及其生产工艺

本发明涉及纳米级氧化银及其生产工艺。

氧化银 (Ag_2O) 广泛应用于电子元器件、扣式电池、防腐剂、净化剂、玻璃着色剂和研磨剂、化工催化剂等行业。工业用银中有 30% 的银用于氧化银 (或硝酸银) 生产, 其中电子元器件行业所消耗的氧化银约占氧化银总产量的 90%。目前, 国内氧化银生产主要采用硝酸银溶液与氢氧化钠溶液反应, 得到氧化银沉淀后, 经过洗涤、分离和干燥得到氧化银成品。产品的主要技术指标包括氧化银含量、澄清度试验及硝酸不溶物、游离碱、硝酸盐、盐酸不沉物含量, 干燥失重等。

主要存在的问题有:

1. 现行产品对颗粒度没有定指标, 颗粒度难以达到不同行业的需要。在用银的电子元器件生产中, 氧化银一般用来制作氧化银浆, 通过球磨方式磨细后与其它物料混合 (约需要 7 天左右), 再通过丝网印刷到器件基片上。氧化银颗粒度的大小直接影响到所制备的氧化银浆的质量和丝印的费用, 进而影响到器件质量。这一行业所要求的氧化银颗粒度越小越好。国内外现行生产工艺难以做到。在化工催化剂、医药防腐剂以及玻璃着色剂等行业所用氧化银同样要求颗粒度越小越好。

2. 国产氧化银的纯度虽然可以达到国标, 但由于现行工艺上的原因, 产品颗粒太大, 容易包裹杂质, 要得到高纯或超纯氧化银难度很大。

本发明的目的是提供一种稳定的、分散性好、粒度分布均匀的纳米级氧化银及其制备方法。

本发明的技术思想: 硝酸银溶液直接与氢氧化钠溶液反应时, 溶液中的 Ag^+ 浓度过大, 生成的氧化银微粒在反应体系中的生长速度过快, 同时颗粒之间很容易团聚, 导致得到的氧化银产品颗粒过大。若能降低反应时 Ag^+ 的浓度, 使氧化银的生成速度加快而生长速度减慢, 同时在氧化银颗粒生成后立即被保护起来, 阻止团聚现象的发生, 则可得到颗粒度极小的氧化银颗粒产品。

因此本发明的技术方案如下:

一种纳米级氧化银, 其平均粒径 $\leq 100\text{nm}$, 并且其最大粒径与最小粒径之差 $\leq 5\text{nm}$ 。

一种纳米级氧化银生产工艺, 它是将硝酸银配成水溶液, 加入浓氨水得到银氨溶液, 逐渐加入到预先加有保护剂的氢氧化钠溶液中, 超细氧化银沉淀即生成。经过过滤、洗涤和干燥得到平均粒径为 80-100nm 的超细氧化银。

上述的保护剂可以是聚乙烯吡咯烷酮, 或者是聚乙烯醇。

具体的做法是:

将硝酸银 50-100 份（质量，下同）溶于 300 份水中，在搅拌下逐渐加入浓氨水 100-400 份，配成银氨溶液。另将固体氢氧化钠 20-40 份和 0.2-1.0 份保护剂加水 500 份，搅拌溶解，配成碱溶液。保护剂可以是聚乙烯吡咯烷酮或者是聚乙烯醇。将上述银氨溶液在搅拌下逐渐加入到上述碱溶液中，再充分搅拌 4-8 小时后，离心过滤出氧化银，用水洗涤 3 次，再用乙醇洗涤 3 次，在温度低于 80℃ 下真空干燥，即得纳米级氧化银。本发明方法制备的纳米级氧化银粒径为 80-100nm，稳定性、分散性好，粒度分布均匀。

采用本发明的生产工艺，得到的氧化银平均粒径为 100nm 以下，最大粒径与最小粒径之差 $\leq 5\text{nm}$ ，由于采用了保护剂，因此具有很好的稳定性和分散性。

实施例 1

将硝酸银 50Kg 溶于 300L 水中，在搅拌下逐渐加入浓氨水 100L，配成银氨溶液。另将固体氢氧化钠 40Kg 和 0.2Kg 保护剂（聚乙烯吡咯烷酮，简称 PVP，分子量为 30000）加水 500L，搅拌溶解，配成碱溶液。将银氨溶液在搅拌下逐渐加入到碱溶液中，再充分搅拌 4h 后，离心过滤出氧化银，用水洗涤 3 次，再用乙醇洗涤 3 次，在温度为 80℃ 真空干燥，即得纳米级氧化银。本实施例所生产的纳米级氧化银平均粒径为 88nm，最大粒径与最小粒径之差 $\leq 5\text{nm}$ 。

实施例 2

将硝酸银 100Kg 溶于 300L 水中，在搅拌下逐渐加入浓氨水 100L，配成银氨溶液。另将固体氢氧化钠 25Kg 和 1.0Kg 保护剂（聚乙烯吡咯烷酮，分子量为 30000）加水 500L，搅拌溶解，配成碱溶液。将银氨溶液在搅拌下逐渐加入到碱溶液中，再充分搅拌 8h 后，离心过滤出氧化银，用水洗涤 3 次，再用乙醇洗涤 3 次，在温度为 80℃ 真空干燥，即得纳米级氧化银。本实施例所生产的纳米级氧化银平均粒径为 100nm，最大粒径与最小粒径之差 $\leq 5\text{nm}$ 。

实施例 3

将硝酸银 100Kg 溶于 300L 水中，在搅拌下逐渐加入浓氨水 400L，配成银氨溶液。另将固体氢氧化钠 40Kg 和 1.0Kg 保护剂（聚乙烯吡咯烷酮，分子量为 30000）加水 500L，搅拌溶解，配成碱溶液。将银氨溶液在搅拌下逐渐加入到碱溶液中，再充分搅拌 8h 后，离心过滤出氧化银，用水洗涤 3 次，再用乙醇洗涤 3 次，在温度为 80℃ 真空干燥，即得纳米级氧化银。本实施例所生产的纳米级氧化银平均粒径为 82nm，最大粒径与最小粒径之差 $\leq 5\text{nm}$ 。

实施例 4

将硝酸银 50Kg 溶于 300L 水中，在搅拌下逐渐加入浓氨水 400L，配成银氨溶液。另将固体氢氧化钠 40Kg 和 1.0Kg 保护剂（聚乙烯吡咯烷酮，分子量为 30000）加水 500L，搅拌溶解，配成碱溶液。将银氨溶液在搅拌下逐渐加入到碱溶液中，再充分搅拌 8h 后，离心过滤出氧化银，用水洗涤 3 次，再用乙醇洗涤 3 次，在温度为 80℃ 真空干燥，即得纳米级氧化银。本实施例所生产的纳米级氧化银平均粒

径为 80nm，最大粒径与最小粒径之差 $\leq 5\text{nm}$ 。

实施例 5

将硝酸银 50Kg 溶于 300L 水中，在搅拌下逐渐加入浓氨水 100L，配成银氨溶液。另将固体氢氧化钠 15Kg 和 0.2Kg 保护剂(聚乙烯醇，简称 PVA 分子量为 40000)加水 500L，搅拌溶解，配成碱溶液。将银氨溶液在搅拌下逐渐加入到碱溶液中，再充分搅拌 8h 后，离心过滤出氧化银，用水洗涤 3 次，再用乙醇洗涤 3 次，在温度为 80℃真空干燥，即得纳米级氧化银。本实施例所生产的纳米级氧化银平均粒径为 92nm，最大粒径与最小粒径之差 $\leq 5\text{nm}$ 。